

# **FIZIKALNO KEMIJSKI ZAKONI**

**Pomoćni materijal za pismeni ispit iz Fizikalne kemije za studente Fakulteta kemijskog  
inženjerstva i tehnologije**

**Priradio: dr. sc. Krešimir Košutić, izv. prof.**

**Zagreb, 2007.**

## PLINOVİ

Tlak se definira kao sila podijeljena s površinom na koju djeluje ta sila:

$$p = \frac{F}{A}$$

SI jedinica za tlak:  $1 \text{ Pa} = 1 \text{ N m}^{-2} = 1 \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-2}$

Tablica 1: Jedinice tlaka:

| Ime                   | simbol | Vrijednost  |
|-----------------------|--------|---|
| pascal                | 1 Pa   | $1 \text{ N m}^{-2} = 1 \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-2}$ |
| bar                   | 1 bar  | $10^5 \text{ Pa}$   |
| atmosfera             | 1 atm  | 101 325 Pa  |
| torr                  | 1 Torr | $(101325/760) \text{ Pa} = 133,32 \dots \text{ Pa}$       |
| milimetar žive        | 1 mmHg | 133,322... Pa   |
| pound per square inch | 1 psi  | 6,894 757... Pa   |

**STANDARDNI TLAK :  $p^\ominus = 1 \text{ bar}$  !**

**Plinski zakoni:**

**BOYLE-ov zakon:** pri  $T = \text{konst}$   $pV = \text{konst.}$

Boyleov zakon je granični zakon, tj, u potpunosti je valjan tek kada  $p \rightarrow 0$ !

**CHARLES-ov (GAY-LUSSAC-ov) zakon:**

$V = \text{konst.} \cdot (t + 273,15^\circ\text{C})$  pri  $p = \text{konst}$   $t / ^\circ\text{C}$ -temperatura u celzijusima

$$\frac{V}{T} = \text{konst.} \text{ pri } p = \text{konst} \quad \frac{p}{T} = \text{konst.} \text{ pri } V = \text{konst.}$$

$$\frac{pV}{T} = \text{konst.} \quad \text{Jednadžba stanja idealnog plina}$$

**Opći oblik jednadžbe stanja:  $p = f(T, V, n)$**

$$pV = nRT$$

R-opća plinska konstanta:  $R = 8,314 47 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

**Molarna masa i gustoća plinova:**

$$pV = \frac{m}{M} RT \quad ; \quad M = \frac{m}{V} \frac{RT}{p} = \rho \frac{RT}{p}$$

$M_A : M_B : M_C = \rho_A : \rho_B : \rho_C$  Omjer molarnih masa odnosi se kao omjer gustoća!

**Grahamov zakon:**  $\frac{v_1}{v_2} = \sqrt{\frac{\rho_2}{\rho_1}} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}}$  pri određenom tlaku i temperaturi brzine efuzije

(prolaza kroz uski otvor) pojedinih plinova obrnuto su razmjerne drugom korijenu njihovih gustoća, odnosno molarnih masa.

**TERMIČKA DISOCIJACIJA:** gustoća ovisi o broju čestica

-raspad na 2 molekule

$$\frac{\rho_{teor}}{\rho_{eksp}} = \frac{M_{teor}}{M_{eksp}} = 1 + \alpha$$

-raspad na više od dvije molekule

$$\frac{\rho_{teor}}{\rho_{eksp}} = \frac{M_{teor}}{M_{eksp}} = 1 + (\nu - 1)\alpha$$

$$pV = n[1 + (\nu - 1)\alpha]RT$$

gdje je:  $\alpha$  - stupanj disocijacije

$\nu$  - broj nastalih čestica pri disocijaciji tvari

**Daltonov zakon:**  $p = p_A + p_B + p_C + \dots$  Ukupan tlak plinske smjese jednak je sumi parcijalnih tlakova!

gdje je za svaki plin J tlak  $p_J = \frac{n_J RT}{V}$

Molni (molarni) udio,  $x_J$  i parcijalni tlak,  $p_J$ ; parcijalni volumen,  $V_J$

Molni udio:  $x_J = \frac{n_J}{n}$   $n = n_A + n_B + n_C + \dots$

$$x = x_A + x_B + x_C + \dots = 1$$

Parcijalni tlak:  $p_J = x_J \cdot p$ , gdje je  $p$  ukupni tlak plinske smjese

Vrijedi:  $p = p_A + p_B + p_C + \dots = (x_A + x_B + x_C + \dots) \cdot p = p$

Parcijalni volumen:  $V_J = x_J \cdot V$  gdje je  $V$  ukupni volumen plinske smjese

**Amagatov zakon:**  $V = V_A + V_B + V_C + \dots$

**Jednadžbe stanja realnih plinova:**

(Molarni volumen:  $V_m = V/n$ )

Jednažba

Reducirani oblik

1. Van der Waals:

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$$

$$p_r = \frac{8T_r}{3V_r - 1} - \frac{3}{V_r^2}$$

v.d.W. kritične konstante:

$$p_k = \frac{a}{27b^2}$$

$$V_{m,k} = 3b$$

$$T_k = \frac{8a}{27bR}$$

## Jednažbe stanja realnih plinova (nastavak)

|   | <u>Jednažba</u>   | <u>Reducirani oblik</u>  |
|---|---|--|
| <b>2. Berthelot</b>                     | $p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{TV_m^2}$   | $p_r = \frac{8T_r}{3V_r - 1} - \frac{3}{T_r V_r^2}$                        |
| Berthelotove kritične konstante         | $p_k = \frac{1}{12} \left( \frac{2aR}{3b^3} \right)^{1/2}$                            | $V_{m,k} = 3b \quad T_k = \frac{2}{3} \left( \frac{2a}{3bR} \right)^{1/2}$ |
| <b>3. Dieterici</b>                     | $p = \frac{RTe^{-a/RTV_m}}{V_m - b}$  | $p_r = \frac{e^2 T_r e^{-2/T_r V_r}}{2V_r - 1}$                            |
| Dieterici kritične konstante:           | $p_k = \frac{a}{4e^2 b^2}$  | $V_{m,k} = 3b \quad T_k = \frac{a}{4Rb}$                                   |
| <b>4. Virijalna (Kammerlingh Onnes)</b> | $p = \frac{RT}{V_m} \left( 1 + \frac{B(T)}{V_m} + \frac{C(T)}{V_m^2} + \dots \right)$ |  |

## Kinetičko molarna teorija plinova:

$$pV_m = \frac{1}{3} M \bar{u}^2 \quad \text{Kinetička jednažba plinova}$$

Srednja kvadratna brzina molekula: 
$$v \equiv \bar{u} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

Srednja aritmetička brzina molekula: 
$$w = 0,921 \sqrt{\frac{3RT}{M}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$$

Najvjerojatnija brzina molekula: 
$$\alpha = \sqrt{\frac{2RT}{M}}$$

Odnos između spomenutih brzina: 
$$\alpha : w : \bar{u} = 1 : 1,128 : 1,224$$

Broj sudara molekula: 
$$Z = \frac{1}{\sqrt{2}} \pi w \sigma^2 (n^x)^2$$

Slobodni put: 
$$l / \text{cm} = \frac{1}{\sqrt{2} \cdot \pi \sigma^2 n^x}$$

Z - broj bimolekularnih sudara ( $\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$ ); w-srednja aritmetička sredina,  $\sigma$ -promjer molekule,  $n^x$ -broj identičnih molekula u kubičnom centimetru:  $n^x = (n \cdot N_A) / V$

# OSNOVE TERMODINAMIKE

## 1. ZAKON TERMODINAMIKE I TERMOKEMIJA

Sustav - djelić svijeta od posebnog interesa

Okolina - područje izvan sustava gdje vršimo mjerenja

Otvoreni sustav - sustav s granicama preko kojih je moguća izmjena materije

Zatvoreni sustav - sustav s granicama kroz koje nije moguć prijelaz materije

Izolirani sustav - sustav s granicama koje ne dozvoljavaju izmjenu tvari i energije

Rad - prijenos energije gibanjem naspram suprotstavljajuće sile

Energija - sposobnost vršenja rada

Toplina - prijenos energije kao rezultat temperaturne razlike

Diatermička granica - granica kroz koju je moguć prijenos topline

Adijabatska granica - nije moguć prijenos (izmjena) topline

Egzotermni proces - procesi kod kojih se oslobađa toplina

Endotermni procesi - procesi koji apsorbiraju (troše) toplinu

Molekularna interpretacija topline i rada - nasumično, odnosno uređeno gibanje

Termičko gibanje - nasumično gibanje molekula

## 1. ZAKON TERMODINAMIKE

Unutarnja energija, ukupna energija sustava

Funkcija stanja - svojstvo koje ovisi samo o trenutnom stanju sustava i neovisno je o tome kako se došlo do tog stanja

**1. zakon: unutarnja energija izoliranog sustava je konstantna:**

$$\Delta U = q + w, \text{ gdje je } q \text{ - toplina, a } w \text{ - rad}$$

Rad ekspanzije:  $dw = -Fdz$  tj.  $dw = -p_{\text{ex}} \cdot dV$

Rad izotermne reverzibilne ekspanzije:  $w = -nRT \ln(V_{\text{kon}}/V_{\text{poč}})$

Promjena unutarnje energije i prijenos topline pri konstantnom volumenu:  $\Delta U = q_V$

Ukupna promjena unutarnje energije za zatvoreni sustav:

$$dU = (\partial U / \partial V)_T dV + (\partial U / \partial T)_V dT$$

Unutarnja energija i izotermna ekspanzija idealnog plina:  $(\partial U / \partial V)_T = 0!$

Kalorimetrijska konstanta:  $q = C \cdot \Delta T$

Toplinski kapacitet pri konstantnom volumenu:  $C_V = (\partial U / \partial T)_V$

Molarni ili specifični toplinski kapacitet

Promjena unutarnje energije i porast temperature:  $dU = C_V dT$

Entalpija:  $H = U + pV$

Promjena entalpije i prijenos topline pri konstantnom tlaku:  $\Delta H = q_p$

Veza između  $\Delta U$  i  $\Delta H$ :  $\Delta H = \Delta U + \Delta n_g RT$

Toplinski kapacitet pri konstantnom tlaku:  $C_p = (\partial H / \partial T)_p$

Veza između toplinskih kapaciteta idealnog plina:  $C_p - C_V = nR$

Adijabatske promjene:

Promjena adijabatskog rada:  $w_{\text{ad}} = C_V \Delta T = (R / (\gamma - 1)) \cdot (T_{\text{kon}} - T_{\text{poč}})$

Temperaturna promjena povezana s adijabatskom promjenom idealnog plina:

$$T_{\text{kon}} = T_{\text{poč}} (V_{\text{poč}} / V_{\text{kon}})^{1/c}; \quad c = C_{V,m} / R$$

Omjer toplinskih kapaciteta:  $\gamma = \kappa = C_{p,m} / C_{V,m}$

$p$ - $V$  odnos za adijabatsku promjenu:  $pV^\gamma = \text{konst}$

$p$ - $T$  odnos:  $p_{\text{kon}} = p_{\text{poč}} (T_{\text{poč}} / T_{\text{kon}})^{\gamma / (\gamma - 1)}$

$V$ - $T$  odnos:  $T_{\text{kon}} = T_{\text{poč}} (V_{\text{poč}} / V_{\text{kon}})^{\gamma - 1}$

**Termokemija:**

1cal=4,185 J

**Hessov stavak:** Standardna entalpija ukupne reakcije suma je standardnih entalpija pojedinačnih reakcija od kojih se ukupna reakcija sastoji.

**Standardno stanje:** čista tvar pri 1 baru i 298 K

Promjena standardne entalpije - promjena u entalpiji za proces u kojem su početne i konačne tvari u standardnom stanju,  $\Delta H^\ominus$

Promjena entalpije za povratni proces:  $\Delta H^\ominus(A \rightarrow B) = -\Delta H^\ominus(B \rightarrow A)$

Standardna entalpija reakcije:  $\Delta_r H^\ominus = \sum_{\text{produkti}} \nu H_m^\ominus - \sum_{\text{reaktanti}} \nu H_m^\ominus$

Standardna entalpija stvaranja:  $\Delta_f H^\ominus$  - standardna entalpija reakcije stvaranja spojeva iz njihovih elemenata koji su u referentnom stanju (najstabilnije stanje elementa pri specifičnoj temperaturi, 298 K, i 1 bar)

$$\Delta_r H^\ominus = \sum_{\text{produkti}} \nu \Delta_f H_m^\ominus - \sum_{\text{reaktanti}} \nu \Delta_f H_m^\ominus$$

**Kirchoffov zakon:**  $\Delta_r H^\ominus(T_2) = \Delta_r H^\ominus(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_p^\ominus dT$

## 2. ZAKON TERMODINAMIKE

Entropija izoliranog sustava raste u smjeru spontane promjene:  $\Delta S_{\text{ukupno}} > 0!$

**Termodinamička definicija entropije:**  $dS = dq_{\text{rev}} / T$

Promjena entropije u okolini:  $\Delta S_{\text{okolina}} = q_{\text{okolina}} / T_{\text{okolina}}$

Promjena entropije za adijabatski proces:  $\Delta S_{\text{okolina}} = 0$

**Carnotov kružni proces**-sastoji se od izmjeničnih izotermnih i adijabatskih reverzibilnih ekspanzija i kompresija:

Učinkovitost toplinskog stroja: obavljeni rad podijeljen s apsorbiranom toplinom

$$\varepsilon = \eta = |w| / q_{\text{topli spremnik}}$$

**Carnotova učinkovitost (efikasnost):**  $\varepsilon = 1 - (T_c / T_h)$

Dokaz da je entropija funkcija stanja:  $\oint (1/T) dq_{\text{rev}} = 0$

**Entropija faznog prijelaza** pri temperaturi prijelaza:  $\Delta_{\text{fp}} S = \Delta_{\text{fp}} H / T_{\text{fp}}$

**Trouton-ovo pravilo:** standardna entropija isparavanja većine normalnih tekućina iznosi oko 85 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>!

Entropija izotermne ekspanzije idealnog plina:  $\Delta S = n R \ln (V_{\text{kon}} / V_{\text{poč}})$

Promjena entropije s temperaturom:  $S(T_{\text{kon}}) = S(T_{\text{poč}}) + \int_{T_{\text{poč}}}^{T_{\text{kon}}} (C_p / T) dT$

**Nernstov teorem topline:** Promjena entropije idealnih tvari popraćena bilo fizikalnom bilo kemijskom promjenom približava se nuli kada se temperatura približava nuli:  $\Delta S \rightarrow 0$  kada  $T \rightarrow 0!$

## 3. ZAKON TERMODINAMIKE

Entropija svih idealnih kristaliničnih tvari jednaka je nuli pri  $T = 0$  K!  $S(0 \text{ K}) = 0!$

Standardna entropija reakcije:  $\Delta_r S^\ominus = \sum_{\text{produkti}} \nu S_m^\ominus - \sum_{\text{reaktanti}} \nu S_m^\ominus$

**Izraz za računanje entropije tvari koja se tali pri  $T_t$  i vrije pri  $T_v$ :**

$$S(T) = S(0) + \int_0^{T_t} \frac{C_p(s)}{T} dT + \frac{\Delta_t H}{T_t} + \int_{T_t}^{T_v} \frac{C_p(l)}{T} dT + \frac{\Delta_{isp} H}{T_v} + \int_{T_v}^T \frac{C_p(g)}{T} dT$$

**Izraz za računanje entropije pri niskim temperaturama:**

$$S(T) = S(0) + \int_0^T \frac{aT^3}{T} dT$$

**Promjena entropije pri izotermnom miješanju:  $\Delta_{mix} S(\text{sustav}) = -R \sum n_i \cdot \ln x_i$   
za 1 mol otopine:  $\Delta_{mix} S(\text{sustav}) = -R \sum x_i \ln x_i$**

**Kriterij spontanosti izoliranih sustava:  $dS_{U,V} \geq 0$**

**Helmholtzova energija  $\equiv$  slobodna unutarnja energija ( $T$  i  $V = konst$ ):  $A = U - TS$**

**Računanje entropije:  $dS = (dH - Vdp) / T$**

a)  $p, T = konst$ ;  $dS = dH/T \rightarrow \Delta S = \Delta H/T$

b)  $p = konst$ ;  $dS = dH/T = C_p \cdot dT/T \rightarrow \Delta S = C_p \cdot \ln T_2/T_1$

za kem.reakciju:  $\rightarrow S_2 - S_1 = \Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p d \ln T$

c)  $T = konst$ ;  $dS = dH/T - Vdp/T \rightarrow \Delta S = \frac{\Delta H}{T} - R \ln \frac{p_2}{p_1}$  za idealni plin

**GIBBSOVA energija ( $T$  i  $p = konst$ ):  $G = H - TS$**

**Kriterij spontanosti zatvorenih sustava:  $dG_{p,T} \leq 0!$**

**Kriterij ravnoteže zatvorenih sustava pri konst  $T$  i  $p$ :  $dG_{p,T} = 0!$**

**Maksimalan rad:  $w = \Delta G$**

**Standardna Gibbsova energija reakcije:**

$$\Delta_r G^\ominus = \Delta_r H^\ominus - T \Delta_r S^\ominus = \sum_{\text{produkti}} \nu G_m^\ominus - \sum_{\text{reaktanti}} \nu G_m^\ominus$$

**Standardna Gibbsova energija stvaranja je standardna Gibbsova energija reakcije stvaranja spojeva iz njihovih elemenata u elementarnom stanju:**

$$\Delta_r G^\ominus = \sum_{\text{produkti}} \nu \Delta_f G^\ominus - \sum_{\text{reaktanti}} \nu \Delta_f G^\ominus$$

**Kombinacija 1. i 2. zakona**

**Fundamentalna jednažba:  $dU = TdS - pdV$**

**Svojstva unutarnje energije:**

**Maxwlove relacije:  $(\partial T/\partial V)_S = -(\partial p/\partial S)_V$ ;  $(\partial T/\partial p)_S = (\partial V/\partial S)_p$ ;  $(\partial p/\partial T)_V = (\partial S/\partial V)_T$ ;  
 $(\partial V/\partial T)_p = -(\partial S/\partial p)_T$**

**Svojstva Gibbsove energije:**

**Opća promjena Gibbsove energije:  $dG = Vdp - TdS$**

**Promjena Gibbsove energije s tlakom:  $(\partial G/\partial p)_T = V$**

**Promjena Gibbsove energije s temperaturom:  $(\partial G/\partial T)_V = -S$**

**Gibbs-Helmholtzova jednažba-promjene Gibbsove energije s temperaturom**

$$(\partial(G/T)/\partial T)_p = -H/T^2$$

**Varijacije Gibbsove enrgije s tlakom:  $T = konst$ ;  $dG = Vdp$ ;  $[dG = ]Vdp$**

**za kondenzirane faze:  $\Delta G = V \Delta p$  tj.  $G_m(p_2) = G_m(p_1) + V_m \Delta p$**

**za idealni plin: ( $V = RT/p$ );  $\Delta G = RT \ln p_2/p_1$ ;  $G_m(p_2) = G_m(p_1) + nRT \ln p_2/p_1$**

**realni plin-fugacitet ( $f = p\gamma$ ):  $G_m = G_m^\ominus + RT \ln f/p^\ominus$**

**Koeficijent fugacitivnosti:  $\gamma = f/p$ ;  $\ln \gamma_f = \int_0^p \{(z-1)/p\} dp$**

## SMJESE I FAZNE RAVNOTEŽE

**Kemijski potencijal** (čiste tvari) je sinonim za molarnu Gibbsovu energiju:  $\mu \equiv G_m$

**Termodinamički uvjet ravnoteže proizlazi iz 2. zakona termodinamike: jednoznačnost kemijskog potencijala kroz cijeli sustav:  $\mu_1 = \mu_2$ , tj.  $dG=0$ !**

Ovisnost stabilnosti o uvjetima:

Promjena kemijskog potencijala s temperaturom:  $(\partial\mu/\partial T)_p = -S_m$

Promjena kemijskog potencijala s tlakom:  $(\partial\mu/\partial p)_T = V_m$

**Clapeyronova jednadžba:**  $dp/dT = \Delta_{fp}S / \Delta_{fp}V$

Fazni prijelaz kruto-tekuće:  $dp/dT = \Delta_{talj}H_m / T\Delta_{talj}V_m$

Fazni prijelaz tekuće-plinovito:  $dp/dT = \Delta_{isp}H_m / T\Delta_{isp}V_m$

**Clausius-Clapeyronova jednadžba:**  $d \ln p / dT = \Delta_{isp}H_m / RT^2$

**Smjese:**

Parcijalni molarni volumen:  $V_j = (\partial V / \partial n_j)_{p,T,n_i}$

Ukupni volumen smjese:  $V = n_A V_A + n_B V_B$

Parcijalna molarna Gibbsova energija i definicija kemijskog potencijala:  $\mu_j = (\partial G / \partial n_j)_{p,T,n'}$

**Ukupna Gibbsova energija smjese:**  $G = n_A \mu_A + n_B \mu_B$

**Temeljna jednadžba kemijske termodinamike:**  $dG = V dp - S dT + \mu_A dn_A + \mu_B dn_B$

**Gibbs-Duhemova jednadžba:**  $\sum_J n_J d\mu_J = 0$

**Termodinamika miješanja:**

Standardni kemijski potencijal idealnog plina jest kemijski potencijal čistog plina pri 1 bar!

Kemijski potencijal idealnog plina:  $\mu = \mu^\ominus + RT \ln(p/p^\ominus)$

Gibbsova energija miješanja dva idealna plina:  $\Delta_{mix}G = nRT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$

Entropija miješanja dva idealna plina:  $\Delta_{mix}S = -nR(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$

**Kemijski potencijal tekućina:**

**Raoultov zakon:**  $p_A = x_A p_A^*$

Idealna otopina je otopina u kojoj sve komponente slijede Raoultov zakon kroz područje sastava

**Kemijski potencijal komponente idealne otopine:**  $\mu_A = \mu_A^* + RT \ln x_A$

**Henryev zakon:**  $p_B = K_B x_B$

Idealno razrijeđene otopine: otopljeni tvar slijedi Henryev zakon, a otapalo Raoultov zakon!

**Tekuće smjese**

Gibbsova energija miješanja dviju tekućina:  $\Delta_{mix}G = nRT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$

Entropija miješanja dviju tekućina:  $\Delta_{mix}S = -nR(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$

**Koligativna svojstva- svojstva koja ovise samo o broju prisutnih čestica otopljene tvari!**

**Povišenje temperature vrelišta:**  $\Delta T = K_e b$ ;

ebulioskopska konstanta:  $K_e = RT^2 M / \Delta_{isp}H$

**Snizjenje temperature leđišta:**  $\Delta T = K_k b$ ;

Krioskopska konstanta:  $K_k = RT^2 M / \Delta_{talj}H$

**Osmoza-spontani prolaz otapala u otopinu kroz polupropusnu membranu**

**Osmotski tlak - tlak koji treba primjeniti na otopinu da se zaustavi protok otapala u otopinu dan preko van't Hoffove jednadžbe:**  $\pi/Pa = c_B RT$

**Osmotski virijalni koeficijent, B:**  $\pi/Pa = c_B RT(1 + B \cdot c_B + \dots)$

**Aktivitet otapala:**  $a_A = p_A/p_A^*$ ,  $p_A^*$ -tlak para čistog otapala



Aktivitet otapala i kemijski potencijal:  $\mu_A = \mu_A^* + RT \ln a_A$

Rauoltov zakon na bazi aktiviteta i aktivitetnog koeficijenta:  $\gamma = a/x$

Aktivitet otopljenih tvari:

Kemijski potencijal otopljenih tvari u idealno razrijeđenoj otopini:  $\mu_B = \mu_B^\ominus + RT \ln a_B$

Kemijski potencijal otopljenih tvari s obzirom na molalitet:  $\mu_B = \mu_B^\ominus + RT \ln b_B$

## KEMIJSKA RAVNOTEŽA

**Kemijska reakcija:**  $A \rightleftharpoons B$

**Doseg reakcije** ( $\xi$ )-veličina koja ima dimenziju količine tvari i izražava se u molima: kada se doseg reakcije promijeni za konačni iznos  $\Delta\xi$ , količina tvari A promijeni se iz  $n_{A,0}$  u  $n_{A,0} - \Delta\xi$  (diferencijalni oblik:  $dn_i = \nu_i \cdot d\xi$ )

**Gibbsova energija reakcije:**  $\Delta_r G = (\partial G / \partial \xi)_{p,T}$  (iako  $\Delta_r$  obično označava razliku vrijednosti, konačno – početno stanje, ovdje označava derivaciju  $G$  po  $\xi$ )

Parcijalna promjena Gibbsove energije pri konstantnom tlaku i temperaturi jest **kemijski**

**potencijal:**  $\Delta_r G = (\partial G / \partial \xi)_{p,T} = \mu_B - \mu_A$

**Kemijski potencijal:**  $\mu = \mu^\ominus + RT \ln (a/a^\ominus)$

**Uvjet ravnoteže:**  $\Delta_r G = 0!$

**Opća bilanca reakcije:**  $0 = \sum_J \nu_J J$

**Reakcijski kvocijent:**  $Q = \prod_J \left( \frac{a_J}{a_J^\ominus} \right)^{\nu_J}$

**Opći izraz za ukupnu promjenu Gibbsove energije:**  $\Delta_r G = \Delta_r G^\ominus + RT \ln Q$

$\Delta_r G^\ominus$ - standardna Gibbsova energija

**Konstanta kemijske ravnoteže:**  $\Delta_r G^\ominus = - RT \ln K_a$

$\Delta_r G^\ominus = \sum \nu \Delta_f G^\ominus(\text{produkt}) - \sum \nu \Delta_f G^\ominus(\text{reaktant}) = \sum_J \nu_J \Delta_f G^\ominus(J)$

Termodin. konstanta kemijske ravnoteže izražena preko aktiviteta:  $K = \left( \prod_J (a_J / a_J^\ominus)^{\nu_J} \right)_{\text{ravn.}}$

**Le Chatelierov i Braun princip-** princip akcije i reakcije: poremećaj ravnoteže uslijed vanjskog utjecaja (akcije) izaziva proces (reakciju) koji teži da poništi djelovanje tog utjecaja!

**Ovisnost konstante kemijske ravnoteže o temperaturi** (van't Hoffova reakcijska izobara):

$$d \ln K / dT = \Delta_r H^\ominus / RT \quad \text{ili} \quad d \ln K / d(1/T) = - \Delta_r H^\ominus / R$$

Izračun  $K$  pri  $T_2$  s obzirom na poznatu  $K$  pri  $T_1$   $\ln K(T_2) = \ln K(T_1) - (\Delta_r H^\ominus / RT)$

Egzotermnim reakcijama pogoduju niže temperature, a endotermnim reakcijama više temperature!

**Ovisnost konstante kemijske ravnoteže o tlaku:**  $d \ln K / dp = - \Delta V / RT$

## POVRŠINSKA NAPETOST

**Površinska napetost,  $\sigma$**  - kontraktivna sila koja djelovanjem na molekule u površinskom sloju nastoji smanjiti površinu kapljevine za jedinični iznos, odnosno to je rad koji je potrebno izvršiti da bi se površina smanjila za jedinični iznos:  $\sigma / \text{N m}^{-1} = W/A = (F \cdot l) / A$

Veza između u unutrašnjosti kapljice i površinske napetosti:  $\Delta p = 2\sigma / r$

Površinska napetost u kapilari (kapilarna elevacija, kapilarna depresija):  $\sigma = \frac{1}{2} r \rho g h$

Površinska napetost -metoda težine kapi:  $2r\pi\sigma \cos \Theta = mg \equiv V\rho g \equiv r^2 \pi h \rho g$

Površinska napetost -metoda stalagmometra  $\sigma_1 = \sigma_2 \cdot \frac{\rho_1 \cdot b_2}{\rho_2 \cdot b_1}$

Površinska napetost -metoda pomičnog okvira  $F = 2 \cdot l \cdot \sigma$

Kontaktni kut  $\cos \Theta = \frac{\sigma_{sg} - \sigma_{sl}}{\sigma_{lg}}$

Rad adhezije kapljevine prema krutini:  $W_{ad} = \sigma_{sg} + \sigma_{lg} - \sigma_{sl}$

Ovisnost površinske napetosti o temperaturi:

EÖTVÖS:  $\sigma = -\frac{2,12}{V^{2/3}} (T - T_k)$

RAMSAY-SHIELDS  $\sigma \cdot V_m^{2/3} = k \cdot (T_k - T - 6)$

KATAYAMA  $\sigma \cdot \left(\frac{M}{\rho_L - \rho_V}\right)^{2/3} = k' \cdot (T_k - T)$   $V_m^{2/3} \equiv A_m$   $(\text{m}^3)^{2/3} = \text{m}^2$

Promjena Gibbsove energije za čiste tvari:  $dG_m = Vdp - SdT + \sigma dA$

Za smjese tvari:  $d\bar{G}_{m,i} = \bar{V}_i dp - \bar{S}_i dT + RT d \ln a_i + \frac{\partial \sigma}{\partial n_i} dA$

Gibbsova adsorpcijska izoterma:  $\Gamma_i \equiv \frac{dn_i}{dA} = -\frac{1}{RT} \frac{d\sigma}{d \ln a_i}$

Površinski tlak- razlika između površinske napetosti čistog otapala i otopine  $p_A = \sigma_0 - \sigma$

Idealni površinski film:  $p_A \cdot A_m = RT$

Realni površinski film:  $\left(p_m + \frac{\alpha}{A_m^2}\right) \cdot (A_m - \beta) = RT$

## ADSORPCIJA

**Freundlichova adsorpcijska izoterma:**  $V = \alpha \cdot p^{1/n}$ ,  $\alpha$ -konstanta koja govori o kapacitetu adsorpcije,  $1/n$ -konstanta koja govori o intenzitetu adsorpcije

- Za kapljevine  $a \equiv \frac{c_0 - c}{m} = \alpha \cdot c^{1/n}$

**Langmuirova adsorpcijska izoterma:**

$$\Theta = \frac{k_a p}{k_a p + k_d} = \frac{bp}{bp + 1} \quad b = \frac{k_a}{k_d} \quad V = V_{maks} \cdot \Theta = V_{maks} \cdot \frac{bp}{bp + 1} \quad \rightarrow \quad \frac{p}{V} = \frac{1}{V_m \cdot b} + \frac{1}{V_m} \cdot p$$

ili  $v = \frac{k_a p}{1 + k_d p}$        $\frac{1}{v} = \frac{k_d}{k_a} + \frac{1}{k_a} \cdot \frac{1}{p}$

**Brunauer, Emmett, Teller: B.E.T. adsorpcijska izoterma:**

$$V = V_m \cdot \frac{cp}{(p_0 - p) \left[ 1 + \frac{p}{p_0} (c - 1) \right]} \quad \frac{p}{(p_0 - p)V} = \frac{1}{cV_m} + \frac{c-1}{c \cdot V_m} \cdot \frac{p}{p_0}$$

**Entalpija adsorpcije:**  $\left( \frac{d \ln p}{d(1/T)} \right)_{\theta_{kon.}} = \frac{\Delta H_{ads}}{R}$

**Adsorpcijski potencijal:**  $\varepsilon = RT \ln \frac{p_0}{p}$

**Dubinjinova jednadžba:**  $V = V_0 \cdot e^{-k\varepsilon^2}$        $\log n_a = \log \frac{V_0}{V_m} - \frac{k}{2,303} (RT \log \frac{p_0}{p})^2$

## IONSKE RAVNOTEŽE-AKTIVITET IONA

Konstanta produkta topljivosti:  $K_{PT} = a(K^+) \cdot a(A^-)$

Aktivitet iona,  $a$  u otopini.  $\mu = \mu^\ominus + RT \ln a$        $a = (a/a^\ominus)$

Aktivitetni koeficijent,  $\gamma$ :  $a = \gamma \cdot b$        $b = b/b^\ominus$

Kemijski potencijal iona:  $\mu = \mu^\ominus + RT \ln b + RT \ln \gamma = \mu^{ideal} + RT \ln \gamma$

Srednji aktivitetni koeficijent za 1,1 elektrolit:  $\gamma_{\pm} = (\gamma_+ \cdot \gamma_-)^{1/2}$ , odnosno

općenito:  $\gamma_{\pm} = (\gamma_+^p \cdot \gamma_-^q)^{1/(p+q)}$

Ionska jakost:  $I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 (b/b_i^\ominus)$

Debye-Hückelov granični zakon:  $\ln \gamma_{\pm} = -A |z_+ \cdot z_-| \sqrt{I}$ ,  $A = 1,172$

Debye-Hückelov prošireni zakon:  $\ln \gamma_{\pm} = \frac{-A |z_+ \cdot z_-| \sqrt{I}}{1 + B \sqrt{I}}$ ,  $B$ -bezdimenz. konstanta, mjera najveće približenosti iona

## VODLJIVOST ELEKTROLITA

**Farradayev zakon:**  $Q = F \cdot n$  količina električnog naboja,  $Q$  izravno je proporcionalna Farradayevoj konstanti,  $F$  ( $F = 96\,500 \text{ C mol}^{-1}$ ) i broju molova pretvorenih tvari.

**Ohmov zakon:**  $I = \frac{U}{R}$

Veza otpora i kapaciteta konduktometrijske ćelije  $R = \rho \cdot \frac{l}{A} = \rho \cdot C$

**Specifična vodljivost:**  $\kappa = \frac{1}{\rho} = \frac{C}{R}$  jedinica  $\text{S cm}^{-1} = 1 / (\Omega \cdot \text{cm})$ ,  $\text{S} = \Omega^{-1}$

**Molarna vodljivost:**  $\lambda = \frac{\kappa}{c}$  SI jedinica  $\left[ \frac{\text{S} \cdot \text{m}^{-1}}{\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}} = \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \right]$

**I. KOHLRAUSCH-ov zakon:**  $\lambda = \lambda_0 - b\sqrt{c}$

**J. van 't Hoff**  $\pi = i \cdot R \cdot T \cdot c_B$

**Arrhenius- stupanj disocijacije:**  $\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_0}$

**II. KOHLRAUSCH-ov zakon:**  $\lambda(0, KA) = \lambda(0, K^+) + \lambda(0, A^-)$

**Ionska pokretljivost:**  $u_i = \frac{\lambda_{0,i}}{F}$  jedinica  $\left[ \frac{\text{S m}^2 \text{ mol}^{-1}}{\text{C mol}^{-1}} \right] = \frac{\text{m}^2}{\Omega \text{As}} = \frac{\text{m}^2}{\text{Vs}} = \frac{\frac{\text{m}}{\text{s}}}{\frac{\text{V}}{\text{m}}} \rightarrow \text{brzina}$

**Konstanta disocijacije elektrolita:**  $K = \frac{(a_{C^+})_r \cdot (a_{A^-})_r}{(a_{CA})_r}$ ,  $(a = a/a^\ominus)$ .  $K_{dis} = \frac{m \alpha^2 \cdot \gamma_{\pm}^2}{1 - \alpha \cdot \gamma_{CA}}$

**Ostwaldov zakon razrjeđenja:**  $K_{dis} = \frac{m \left(\frac{\lambda}{\lambda_0}\right)^2}{1 - \frac{\lambda}{\lambda_0}} = \frac{m \cdot \lambda^2}{\lambda_0(\lambda_0 - \lambda)}$   $\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda_0} + \frac{1}{K_{dis} \lambda_0^2} \cdot m \lambda$

**Ionski produkt vode:**  $K_w = \left(\frac{a_{H_3O^+}}{m_{H_3O^+}}\right)_r \cdot \left(\frac{a_{OH^-}}{m_{OH^-}}\right)_r$

**pH otopine:**  $pH = -\log\left(\frac{a_{H_3O^+}}{m_{H_3O^+}}\right)$

**Konstanta disocijacije kiseline:**  $K_a = (a_{H_3O^+} \cdot a_{OH^-}) / a_{HA}$   $pK_a = -\log K_a$

**Konstanta disocijacije baze:**  $K_a = (a_{HB^+} \cdot a_{OH^-}) / a_B$

**Veza  $K_a$  i  $K_b$ :**  $K_a \cdot K_b = K_w$

$pH + pOH = pK_w$

**pH otopine slabe kiseline:**  $pH = 1/2 pK_a - 1/2 \log c(HA)$

**pH otopine slabe baze:**  $pH = pK_w - 1/2 pK_b + 1/2 \log c(B)$

## PRIJENOSNI BROJ

Ionska pokretljivost:  $u_i = \frac{\lambda_{0,i}}{F}$  SI jedinica  $\frac{[Sm^2 mol^{-1}]}{[Cmol^{-1}]} = \frac{m^2}{\Omega As} = \frac{m^2}{Vs} = \frac{\frac{m}{s}}{\frac{V}{m}} \rightarrow \text{brzina}$

Brzina iona:  $v = u \cdot E$

Prijenosni broj:  $u_+ = \frac{\lambda_0}{F} \cdot t_+$   $t_+ = u_+ / (u_+ + u_-)$

Metoda pomične granice:  $t_+ = \frac{z_+ c V F}{It}$

Metoda Hittorfa: smanjenje broja molova u katodnom prostoru proporcionalno je količini struje i prijenosnom broju aniona:  $\Delta n = Q \cdot t$ .

## ELEKTRODNE RAVNOTEŽE

-Termodinamički izraz elektrodnog potencijala:  $E_{Me^{z+}/Me} = E^\ominus_{Me^{z+}/Me} + \frac{RT}{z_i \cdot F} \ln a'_i$

**Elektromotorna sila galvanskog članka jednaka je maksimalnoj razlici potencijala između desne (katode) i lijeve (anode) elektrode kada kroz članak ne teče struja:**

$$\Delta E = (\Delta V)_{i=0}; \Delta E/V = E_K - E_A$$

Veza između standardne promjene Gibbsove energije i elektromotorne sile:

$$\Delta_r G^\ominus = -z_i \cdot F \cdot \Delta E^\ominus$$

Nernstova jednadžba:  $\Delta E = \Delta E^\ominus - \frac{RT}{z \cdot F} \ln Q$  ( $Q = a_L / a_D$ )

Članak u ravnoteži: ravnotežni kvocijent postaje  $Q=K$ , gdje je K ravnotežna konstanta reakcije u članku:  $\ln K = \frac{zF\Delta E^\ominus}{RT}$

Temperaturni koeficijent standardne EMF galvanskog članka:  $\frac{d(\Delta E^\ominus)}{dT} = \frac{\Delta_r S^\ominus}{zF}$

$$\Delta_r S^\ominus = - \left( \frac{\partial \Delta_r G^\ominus}{\partial T} \right)_p = z_i \cdot F \left[ \frac{d(\Delta E^\ominus)}{dT} \right]_p$$

Standardna entalpija reakcije u galvanskom članku:

$$\Delta_r H^\ominus = \Delta_r G^\ominus + T \cdot \Delta_r S^\ominus = -z_i \cdot F \cdot \Delta E^\ominus + T \cdot z_i \cdot F \left[ \frac{d(\Delta E^\ominus)}{dT} \right]_p$$

Mjerenje pH i pK<sub>a</sub>:  $pH = pH(S) - F\Delta E/RT \ln 10$  S –otopina standardnog pH

Vodikova elektroda pri 25 °C:  $E(H^+/H_2) = -59,16 \text{ mV pH}$

## VISKOZNOST

$\eta$ -dinamička viskoznost (jedinica 1 Poaz, P=Pa s);  $\nu$ -kinematička viskoznost (jedinica Stokes, 1 St= m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>)

**Tekućine:**

**Poiseuillov zakon:**  $\frac{dV}{dt} = \frac{(p_1^2 - p_2^2) \pi r^4}{16l\eta p_0}$   $V$ -volumen,  $p_1, p_2$ -tlakovina krajevima cijevi,  $l$ -

duljina cijevi,  $p_0$ -tlak pri kojem se mjeri volumen fluida,  $r$ -radijus cijevi

$$\eta = \frac{\pi \cdot p \cdot r^4 \cdot t}{8 \cdot l \cdot V}$$

Za praktično mjerenje viskoznosti u kapilarnim viskozimetrima:

$$\eta_2 = \eta_1 \frac{\rho_2 t_2}{\rho_1 t_1}$$

**Stokesov zakon:**  $\eta = \frac{2r^2(\rho - \rho_m)g}{9\nu}$   $\rho$ -gustoća kuglice,  $\rho_m$ -gustoća fluida,  $\nu$ -brzina padanja

kuglice,  $r$ -polumjer cijevi,  $g$ -akceleracija sile teže

Cijevni viskozimetar  $\eta = K(\rho - \rho_m)t$ ,  $K$ -konstanta kuglice

**Empirička relacija:**  $\log \eta = A/T + B$

**Viskoznost plinova :**

$$\eta = \frac{1}{3} w l \rho$$

$w$ -srednja aritmetička brzina molekula

$$w = 0,921 \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

$l$ -srednji slobodni put

$$l = \frac{1}{\sqrt{2} \cdot \pi \sigma^2 n^x}$$

$n^x = n N_A$ ,

$\sigma$ -promjer molekule plina

## DIFUZIJA

**1. Fickov zakon-** difuzijski fluks je proporcionalan koncentracijskom gradijentu

$$J_i = \frac{dn_i}{dt} = -D_i A \frac{dc}{dt}$$
  $D$ -konstanta difuzije;  $A$ -površina

**2. Fickov zakon-** govori o promjeni koncentraciji tijekom difuzije:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -D_i \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2}$$

**Einstein-Smoluchovski relacija:**  $D = d^2 / 2\tau$ , ( $d$ -duljina skoka,  $\tau$ - vrijeme trjanja skoka)

**Nernst-Einstein jednadžba:**

$$D = \frac{kT}{f} = \frac{kT}{6\pi\eta r}$$

**Einsteinova jednadžba-** povezuje difuzijski koeficijent s ionskom pokretljivošću:

$$D = \frac{ukT}{ez}$$

**Nernst-Einstein jednadžba -** povezuje difuzijski koeficijent smolarnim vodljivošću:

$$\lambda = \left( \frac{z^2 F^2}{RT} \right) RT$$

**Grahamov zakon:** efuzija plina kroz poroznu stijenku

$$\frac{u_1}{u_2} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}} = \sqrt{\frac{\rho_2}{\rho_1}}$$

$$\frac{t_1}{t_2} = \sqrt{\frac{M_1}{M_2}} = \sqrt{\frac{\rho_1}{\rho_2}}$$

## KEMIJSKA KINETIKA

**Brzina reakcije  $\equiv$  reakcijski fluks:**  $J_i = \frac{d\xi}{dt} = \frac{dn_i}{v_i dt}$   $J_i = -\frac{dn_A}{v_A dt} \equiv -\frac{dn_B}{v_B dt} \equiv +\frac{dn_C}{v_C dt} \equiv +\frac{dn_D}{v_D dt}$

| <b>Red reakcije</b> | <b>Diferencijalni oblik<br/>jednadžbe</b> | <b>Integralni oblik<br/>jednadžbe</b>                                      |
|---------------------|---|--|
| 0.                  | $\frac{dx}{dt} = k$                       | $k = \frac{x}{t}$ $t_{1/2} = \frac{a}{2k}$                                 |
| 1/2 .               | $\frac{dx}{dt} = k(a-x)^{1/2}$            | $k = \frac{2}{t} [a^{1/2} - (a-x)^{1/2}]$                                  |
| 1.                  | $\frac{dx}{dt} = k(a-x)$                  | $k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$  |
|                     | (A $\rightarrow$ reakcijski produkti)     | $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$  |
| 3/2.                | $\frac{dx}{dt} = k(a-x)^{3/2}$            | $k = \frac{2}{t} \left[ \frac{1}{(a-x)^{1/2}} - \frac{1}{a^{1/2}} \right]$ |
| 2.                  | a) $\frac{dx}{dt} = k(a-x)^2$             | $k = \frac{1}{t} \frac{x}{a(a-x)}$ (simetrične)                            |

(2A → reakcijski produkti)

$$t_{1/2} = \frac{1}{ka}$$

b)  $\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x)$

$$k = \frac{1}{t(b-a)} \ln \frac{a(b-x)}{b(a-x)} \text{ (asimetr.)}$$

(A + B → reakcijski produkti)

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x)$$

$$k = \frac{1}{t(b-2a)} \ln \frac{a(b-2x)}{b(a-x)}$$

(A+2B → reakcijski produkti)

**Red reakcije: R.R. =  $n_1+n_2+n_3$**  - suma eksponenata nad koncentracijom

**Arrheniusova jednadžba:**  $k = A \cdot e^{-\frac{\Delta H}{RT}}$

$A$ -ukupni broj sudara

$e^{-E_a/RT}$  - Boltzmannov eksponencijalni član- faktor uspješnosti sudara

Izračunavanje konstante brzine reakcije pri nekoj drugoj temperaturi:

$$\ln \frac{k_{2,T_2}}{k_{1,T_1}} = \frac{E_a}{R} \left[ \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right]$$